



AUSLEGESCHRIFT 1 081 446

M 31751 IVb/12 o

ANMELDETAG: 17. SEPTEMBER 1956

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT: 12. MAI 1960

1

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, um in hohen Ausbeuten kristallines Zinkäthylenbisdithiocarbamat von hoher Reinheit und mit verbesserter Stabilität im Vergleich zu den bisher erhältlichen Produkten und damit einer dauerhafteren starken biologischen Aktivität als Fungicid herzustellen.

Ein derartiges Produkt gestattet außerdem nicht zu vernachlässigende technologische Verbesserungen bei seiner Herstellung, wie z. B. größere Filtriergeschwindigkeit des Substanzbreies; außerdem weist der zu trocknende Filterkuchen einen niedrigeren Wassergehalt auf.

Es ist bekannt, Äthylendiamin in wäßriger Lösung in Gegenwart von Ammoniak (20 g NH_3/l) mit Schwefelkohlenstoff in Äthylenbisammoniumdithiocarbamat umzusetzen und dann das so erhaltene Zwischenprodukt in das Zn-, Cu- oder Mn-Salz mittels Umsetzung in der Kälte mit einem löslichen Salz dieser Kationen überzuführen. Hierbei ist aber nur eine 85%ige Ausbeute erzielbar. Außerdem werden durch Fällung in der Kälte nur Kristalle kleiner Korngröße gewonnen, die schwer

filtrierbar sind. Es wurde nun gefunden, daß ein kristallines, leicht filtrierbares Zinkäthylenbisdithiocarbamat in einer etwa 99%igen Ausbeute erhalten werden kann, wenn man zu einem Gemisch von wäßigem Ammoniak, das 80 bis 120 g Ammoniak pro Liter enthält, und überschüssigem Schwefelkohlenstoff bei einer 40°C nicht überschreitenden Temperatur und einem pH-Wert zwischen 8 und 9 unter Rühren eine konzentrierte wäßrige Äthylendiaminlösung zusetzt, anschließend unter Durchleiten eines inerten Gases und Erhöhung der Temperatur auf 45 bis 50°C nachrührt und zu der so von überschüssigem Schwefelkohlenstoff befreiten Ammoniumäthylenbisdithiocarbamatlösung allmählich eine 25- bis 50%ige wäßrige Zinksalzlösung bei einer Temperatur zwischen 30 und 70°C und einem Anfangs-pH-Wert zwischen 8 und 9 und einem End-pH-Wert von 6,5 so zusetzt, daß durch regelmäßige Zugabe der Zinksalzlösung und geeignetes Rühren die Zinkionenkonzentration in dem Reaktionsgemisch möglichst konstant gehalten wird.

Es ist bekannt, daß bei der Synthese eines löslichen Äthylenbisdithiocarbamats die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten im allgemeinen durch den hohen pH-Wert der verwendeten starken Basen und durch deren hohe Konzentration begünstigt wird. Dies ist z. B. der Fall beim Natriumsalz der Äthylenbisdithiocarbaminsäure; um dieses Salz im gewünschten Reinheitsgrad zu erhalten, ist es nötig, komplizierte und kostspielige Extraktionen mit Lösungsmitteln unter nachfolgender Kristallisation des Produktes durchzuführen.

Wenn indessen an Stelle von starken Basen wäßriges Ammoniak verwendet und die Reaktion unter bestimmten Bedingungen durchgeführt wird, wie sie in den Beispielen näher beschrieben werden, erhält man eine Lösung

Verfahren zur Herstellung von kristallinem Zinkäthylen- bisdithiocarbamat

Anmelder:

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria
Mineraria e Chimica,
Mailand (Italien)

Vertreter:

Dipl.-Ing. Dipl.-Chem. Dr. phil. Dr. techn. J. Reitstötter,
Patentanwalt, München 15, Haydnstr. 5

Beanspruchte Priorität:

Italien vom 20. September 1955

Piero Borca, Alberto Fortuzzi
und Bruno Pescarolo, Mailand (Italien),
sind als Erfinder genannt worden

2

des Ammoniumsalzes in praktisch quantitativer Ausbeute, d. h. mit auf ein tolerierbares Minimum beschränkten Mengen unerwünschter sekundärer Produkte in der Lösung. Die lästigen Kristallisationen aus Lösungsmitteln, welche bei der Verwendung von starken Basen nötig sind, werden so vermieden. Freie starke Basen dürfen im Reaktionsgemisch nicht vorhanden sein, da sonst Nebenreaktionen auftreten, wobei das Salz der Äthylenbisdithiocarbaminsäure sich unter Bildung von Äthylenthioharnstoff, Schwefelwasserstoff und Trithiocarbonaten zersetzt. Dadurch wird nicht nur die Ausbeute der Reaktion vermindert, sondern es werden auch Verunreinigungen in solcher Menge gebildet, daß dadurch die nachfolgende Ausfällung des kristallinen Zinksalzes unmöglich gemacht wird.

Wird wäßrige Ammoniaklösung mit einer Konzentration von 80 bis 120 g/l, vorzugsweise 100 g/l, bei Zimmertemperatur verwendet und die Reaktion gemäß den Angaben in den Beispielen durchgeführt, so können direkt Ammoniumäthylenbisdithiocarbamatlösungen von hoher Konzentration (48 bis 50 Gewichtsprozent) in sehr hohen Ausbeuten (98,5 bis 99,5% des theoretischen Wertes) gewonnen werden, womit das Produkt die für die nachfolgende Ausfällung des Zinksalzes notwendige Reinheit besitzt. Bestimmte Grenzen der Ammoniakkonzentration (8 bis 12 Volumprozent) und der Temperatur (35 bis 40°C) dürfen nicht überschritten werden, da dadurch eine teilweise Zersetzung des in der Lösung gebil-

deten Salzes begünstigt würde; wodurch sowohl die Ausbeute wie auch die Reinheit der Lösung beeinträchtigt würden.

Um eine Verminderung der Ausbeuten und eine ungenügende Reinheit des Produktes infolge der möglichen Bildung von Äthylenthioharnstoff und H_2S aus überschüssigem Äthylendiamin und CS_2 zu vermeiden, ist es ferner wesentlich, daß die angegebene Reihenfolge für die Einführung der Reaktionsteilnehmer eingehalten wird, d. h. daß das Äthylendiamin dem wäßrigen Ammoniak-Schwefelkohlenstoff-Gemisch zugesetzt wird.

Werden die Reaktionsteilnehmer in umgekehrter Reihenfolge zugesetzt, so erhält man eine bedeutend schlechtere Ausbeute: 85% der theoretischen statt 98% wie im Beispiel 1. Der Einfluß der Konzentration der Ammoniaklösung kann dadurch bewiesen werden, daß bei Verwendung einer Lösung, die 200 g NH_3/l enthält, die Ausbeute an Ammoniumäthylendisithiocarbamat auf 84,5% des theoretischen Wertes sinkt.

Der zweite Verfahrensschritt, d. h. die Ausfällung des Zinkäthylendisithiocarbamats, ist vom rein chemischen Standpunkt aus sehr einfach. Wenn ein kristallines Produkt von hoher Stabilität und Aktivität erwünscht ist, so müssen indessen bestimmte Betriebsbedingungen, welche sich in verschiedener Hinsicht von den bisher üblichen wesentlich unterscheiden, genau eingehalten werden.

Im allgemeinen werden bei dieser Ausfällung zunächst amorphe Produkte in Form eines metastabilen, isotropen Gels erhalten, welches große Wassermengen einschließt. Dieses metastabile Produkt neigt zur Kristallisation, und zwar mit einer Geschwindigkeit, welche von den verschiedenen Fällungsbedingungen sehr stark abhängt.

Der Einfluß der einzelnen Faktoren kann wie folgt dargestellt werden: Die Verunreinigungen des löslichen Äthylendisithiocarbamats wirken als Stabilisatoren für den metastabilen Niederschlag, und verzögern oder verhindern die Umwandlung des Gels in den kristallinen Zustand. Die Reinheit der Reaktionsteilnehmer genügt allerdings noch nicht zur Schaffung der für ein gutes Kristallisieren nötigen Bedingungen. Vermutlich wegen der Viskosität der Lösung des löslichen Äthylendisithiocarbaminsäuresalzes verläuft nämlich die Bildung des Niederschlages mit einer gewissen Trägheit; wenn diese Trägheit ausgenutzt wird, um die Partikeln einen gewissen Grad von Ordnung erreichen zu lassen, bevor das Produkt unter Bedingungen gerät, bei denen es unlöslich wird, werden leicht kristalline Produkte erhalten. Wenn man zur Ausfällung des Zinkäthylendisithiocarbamats die Gesamtmenge des Fällungsreagens (Zinksalz) auf einmal in die Lösung des löslichen Äthylendisithiocarb-

aminsäuresalzes einführt, so wird bekanntlich die lokale Konzentration an Zn^{++} zu groß, und die Gesamtmenge des Reaktionsproduktes fällt in einer sehr stabilen amorphen Form aus.

Um eine von amorphem Produkt freie, vollkommen kristalline Masse zu erhalten, muß die Zinkionenkonzentration in der Reaktionsmischung stets ungefähr konstant sein und einen bestimmten Wert aufweisen. Dies erreicht man durch eine gute und homogene Umwälzung der Reaktionsmischung und durch Einstellung der Fällungsmittelzugabe in der in den Beispielen beschriebenen besonderen Weise.

Eine Temperaturerhöhung begünstigt im allgemeinen die Umwandlungsgeschwindigkeit aus dem Gelzustand in den kristallinen Zustand, doch führen zu hohen Temperaturen zu unerwünschter Zersetzung des Produktes. Andererseits begünstigt das Abkühlen der Masse auf $0^\circ C$ die Bildung größerer Kristalle, doch vermindert sich gleichzeitig die Filtrierbarkeit des Produktes. Die Temperaturgrenzen dieser Operation liegen bei 30 und $70^\circ C$, wobei eine Temperatur von 30 bis $40^\circ C$ die befriedigendsten Resultate ergibt.

Innerhalb gewisser Grenzen spielt die Art des löslichen Zinksalzes (Sulfat, Chlorid) keine Rolle, jedoch sind die Löslichkeitseigenschaften des verwendeten Salzes zu berücksichtigen. Das am besten lösliche Salz (das Chlorid) erlaubt es, bei höheren Konzentrationen zu arbeiten, wobei direkt der kristalline Zustand erreicht wird. Die Rührgeschwindigkeit der Masse kann nicht von vornherein festgelegt werden, die Art der Umwälzung muß unter Berücksichtigung der Form des Ausfällungsgefäßes bestimmt werden, da die gesamte Masse ständig vollkommen homogen gehalten werden muß. Wie aus den Beispielen hervorgeht, können diese Kriterien sowohl dem ansatzweisen wie auch dem kontinuierlichen Betrieb angepaßt werden. Was den pH -Wert betrifft, so fällt dieser beim ansatzweisen Betrieb von einem pH -Anfangswert von 8 bis 9 bis zu einem Schlußwert von 6,5, während er sich beim kontinuierlichen Betrieb mit kleinen Schwankungen um den Wert 6,5 bewegt. Nach den früheren Verfahren mußte dagegen bei dieser Operation der pH -Wert des Mediums im sauren Bereich gehalten werden, um ein stabiles Produkt zu erzielen (s. zum Beispiel USA.-Patente 2 690 447 und 2 690 448).

Bei der Durchführung des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein kristallines Produkt erhalten, dessen Vorteile im Vergleich zum amorphen Produkt der früheren Verfahren aus der nachfolgenden Tabelle hervorgehen; in der Tabelle kommen auch die wesentlichen technologischen Verbesserungen des erfindungs-gemäßen Verfahrens zur Darstellung.

	Amorphes Produkt	Kristallines Produkt (gemäß Beispiel 1)
Filtrationsgeschwindigkeit des Breies (Dicke des Filterkuchens 3 cm, Vakuum 65 cm Hg), $l/m^2/h$	100 bis 200	2500 bis 3000
Feuchtigkeitsgehalt des zu trocknenden Filterkuchens, %	65	35
Pro kg Produkt zu verdampfendes Wasser, kg	1,86	0,510
Gehalt an Zinkäthylendisithiocarbamat im Endprodukt, %	65 bis 70	94 bis 96
Aussehen des trockenen Produktes	harte Schuppen	zerreißbares Pulver

Zur Bestätigung der Änderung in den praktischen Eigenschaften, z. B. der Lagerbeständigkeit und Dauerhaftigkeit, wurde die unmittelbare Wirkung von einem

amorphem Produkt und einem kristallinen Produkt (gemäß Beispiel 3) in vitro auf *Alternaria tenuis* bestimmt unter Verwendung von frisch bereiteten Produkten und

Produkten, die während 54 Tagen in offenen Säcken bei 50°C und 65% relativer Feuchtigkeit gelagert worden waren. Hierbei ergaben sich folgende Werte:

	Anfangsaktivität	Aktivität nach 54 Tagen unter den angeführten Bedingungen
Kristallines Produkt ..	100	81
Amorphes Produkt ...	100	44

Im folgenden sei die Erfindung durch einige Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

4 Mol in 324,5 Mol Wasser gelöstes NH_3 (entsprechend einer Konzentration von 100 g/l) und 4,2 Mol Schwefelkohlenstoff werden in ein Gefäß mit einer Nutzkapazität von 31 gegeben, welches mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter ausgerüstet und mit einem Mantel versehen ist, durch welches heißes und kaltes Wasser geleitet werden kann. Die Temperatur des Gemisches muß anfangs zwischen 20 und 25°C liegen. Hierauf gibt man innerhalb einer Stunde, unter Rühren allmählich 2 Mol Äthylendiamin in einer 78- bis 84%igen (Gewichtsprozent) wäßrigen Lösung zu. Während der Zugabe des Äthylendiamins wird die Temperatur unterhalb 40°C, vorzugsweise bei 37 bis 38°C, gehalten. Nach beendeter Äthylendiaminzugabe wird das Gemisch 2 Stunden gerührt, worauf zur vollständigen Eliminierung von überschüssigem Schwefelkohlenstoff ein Strom eines inerten Gases (Stickstoff) 15 bis 20 Minuten durch die Flüssigkeit geleitet wird, während man gleichzeitig die Temperatur auf 45 bis 50°C erhöht. Nach dieser Behandlung wird die hellorangefarbene Lösung strohgelb und praktisch klar. Man erhält 1,98 Mol Ammoniumäthylendisithiocarbamat in einer 49%igen (Gewichtsprozent) wäßrigen Lösung.

Die Konzentration wird nach der Methode von D. C. Clarke und Mitarbeitern bestimmt.

Die Lösung hat einen pH-Wert von 8,7 und eine Dichte von 1,168.

Die erhaltene Lösung wird in ein zylindrisches Gefäß mit einem Fassungsvermögen von etwa 31 gegeben, welches mit propellerförmigen Rührern versehen ist, von denen einer nahe dem Boden des Gefäßes angeordnet ist und sich mit 500 Umdrehungen pro Minute dreht, während sich der zweite in halber Höhe befindet und 250 Umdrehungen pro Minute macht, die beiden Propeller haben zueinander entgegengesetzten Drehsinn. Dieses Rührsystem gewährleistet eine vollständige und augenblickliche Homogenisierung des Reaktionsgemisches infolge der durch die verschiedene Umdrehungsgeschwindigkeit und Höhe der Propeller bewirkten Strömung der flüssigen Schichten und einen adäquaten Wärmeaustausch. Das Gefäß ist ferner mit einem Thermometer, einem Tropftrichter und mit einem am Boden angeordneten Heizelement ausgerüstet.

In den Tropftrichter gibt man 2 Mol Zinkchlorid in 50%iger (Gewichtsprozent) Lösung. Die Rührer werden in Bewegung gesetzt, und die Temperatur der Lösung des Ammoniumsalses wird auf 45 bis 50°C erhöht, worauf man das Zinkchlorid in folgender Weise zusetzt:

Zunächst wird innerhalb von 5 Minuten $\frac{1}{4}$ der Zinksalzlösung eingeführt, das Gemisch wird weitere 10 Minuten reagieren gelassen, worauf man die restliche Lösung innerhalb von 15 Minuten zugibt. Die Temperatur erhöht sich unterdessen spontan auf 55 bis 58°C. Der pH-Wert fällt vom Anfangswert 8,7 auf den Schlußwert 6,5. Man erhält einen gelblichweißen Brei, welcher leicht zerreib-

bare kristalline Aggregate von verschiedenen Größen enthält. Nach Verdünnen auf 51 mit Leitungswasser setzt sich das Zinksalz mit einer Geschwindigkeit von 2 m/h ab. Das Zinksalz wird dreimal durch Dekantieren gewaschen und dann auf einem Trichter von 30 cm Durchmesser bei einem Vakuum von 650 mm Hg einer Vakuumfiltration unterworfen. Die Filtriergeschwindigkeit beträgt 2500 l/m²/h bei einer Dicke des Filterkuchens von 30 mm.

Der nasse Filterkuchen hat folgende Eigenschaften: Gewicht 900 g, Feuchtigkeitsgehalt 38%, Gehalt an Zinkäthylendisithiocarbamat 60%. Nach dem Trocknen in einem warmen Luftstrom bei einer Temperatur von 65 bis 70°C, Vermahlen und Sieben durch ein Sieb mit 16 000 Maschen/cm² erhält man 558 g eines Produktes mit einer Reinheit von 95% und einem Gehalt an löslichen Salzen von 0,8%.

Bei der Untersuchung unter dem Mikroskop mit polarisiertem Licht zeigt sich, daß das Produkt vollständig aus wohldefinierten und regelmäßigen kleinen Kristallen besteht.

Beispiel 2

Das Verfahren wird durchgeführt wie im Beispiel 1, jedoch unter Verwendung einer Lösung von 2 Mol Zinkchlorid mit einer Konzentration von 33 Gewichtsprozent. Um bei der Ausfällung die Einführungszeit der Lösung konstant zu halten, wird die Ausflußgeschwindigkeit aus dem Tropftrichter proportional erhöht. Nach der Ausfällung erhält man einen Brei, der ein homogenes, aber feineres Kristallkorn aufweist; die Dekantierungsgeschwindigkeit beträgt 1,3 m/h, und die Filtrationsgeschwindigkeit ist 1,850 l/m²/h.

Der Filterkuchen hat einen Feuchtigkeitsgehalt von 40%, und das trockene Produkt weist eine Reinheit von 93,5% auf.

Unter dem Mikroskop zeigt das Produkt auch in diesem Falle eine kristalline Struktur, die Verwendung einer stärker verdünnten ZnCl_2 -Lösung hat nur die Filtrationseigenschaften des nassen Produktes verändert.

Beispiel 3

Die doppelte Austauschreaktion wird mit 2 Mol ZnSO_4 in einer kalt gesättigten Lösung (28,65 Gewichtsprozent) durchgeführt, während im übrigen die gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 unverändert aufrechterhalten bleiben. Auch in diesem Falle wird die Ausfällungszeit unverändert gelassen durch entsprechende Erhöhung des in der Zeiteinheit zugesetzten Volumens an ZnSO_4 -Lösung.

Der Brei besteht aus sehr feinen Teilchen, welche indessen ein wohldefiniertes Kristallkorn zeigen, die Dekantierungsgeschwindigkeit beträgt 0,93 m/h und die Filtriergeschwindigkeit 786 l/m²/h.

Der Filtrierkuchen hat einen Feuchtigkeitsgehalt von 49,5%, die Reinheit des trockenen Produktes beträgt 95,26%.

Bei der mikroskopischen Prüfung zeigt sich, daß das Produkt aus wohldefinierten Mikrokristallen besteht.

Beispiel 4

Es wurde der gleiche Apparat wie im Beispiel 1 verwendet, welcher außerdem mit einem Ausfluß am Boden des Gefäßes versehen war, der aus einem in eine Schale aufsteigenden U-Rohr bestand und so angeordnet war, daß im Gefäß eine konstante vorgebildete Bodenschicht bestehen blieb. Es wurden zunächst 1 Mol Ammoniumäthylendisithiocarbamat und 1 Mol Zinkchlorid zur Reaktion gebracht, um die nötige Bodenschicht zu erhalten; nachdem die Bodenschicht in dieser Weise gebildet

war, wurden die beiden Lösungen gleichzeitig und im gewünschten Volumenverhältnis mit einer Zuflußgeschwindigkeit von 1 Mol in 15 Minuten unter Rühren zugeführt. In dieser Weise werden zwei wichtige Bedingungen für die Erzielung eines gut kristallisierten Endproduktes erfüllt: die Ausfällung des Zinksalzes erfolgt bei einem konstanten p_H -Wert von 6,5, welches der günstigste ist, während die Kristallisationskeime in der vorgebildeten Bodenschicht größer werden und die Bildung neuer Keime vermieden wird.

Der erhaltene Brei zeigt eine Dekantierungsgeschwindigkeit von 2,5 m/h und eine Filtrationsgeschwindigkeit von 3000 l/m²/h. Die Eigenschaften des nassen und des trockenen Produktes sind gleich denen des Produktes aus Beispiel 1.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von kristallinem Zinkäthylenbisdithiocarbamat durch Reaktion von Ammoniak mit Schwefelkohlenstoff und Äthylendiamin und Umsetzung des so gebildeten Ammoniumäthylenbisdithiocarbamats mit einer Zinksalzlösung, dadurch gekennzeichnet, daß man zu einem Gemisch von wäbrigem Ammoniak, das 80 bis 120 g Ammoniak pro Liter enthält, und überschüssigem Schwefelkohlenstoff bei einer 40°C nicht überschreitenden Temperatur und einem p_H -Wert zwischen 8 und 9 unter Rühren eine konzentrierte wäßrige Äthylendiaminlösung zusetzt, anschließend unter Durchleiten eines inerten Gases und Erhöhung der Temperatur auf 45 bis 50°C nachrührt und zu der so von überschüs-

sigem Schwefelkohlenstoff befreiten Ammoniumäthylenbisdithiocarbamatlösung allmählich eine 25- bis 50%ige wäßrige Zinksalzlösung bei einer Temperatur zwischen 30 und 70°C und einem Anfangs- p_H -Wert zwischen 8 und 9 und einem End- p_H -Wert von 6,5 so zusetzt, daß durch regelmäßige Zugabe der Zinksalzlösung und geeignetes Rühren die Zinkionenkonzentration in dem Reaktionsgemisch möglichst konstant gehalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion des Ammoniakwassers mit dem Schwefelkohlenstoff und dem Äthylendiamin bei einer Temperatur von 20 bis 25°C durchgeführt wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe der Zinksalzlösung bei einer Temperatur zwischen 30 und 40°C erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausfällung des Zinkäthylenbisdithiocarbamats kontinuierlich erfolgt, indem man gleichförmig und gleichzeitig die konzentrierte (50%ige) Ammoniumäthylenbisdithiocarbamatlösung und die Lösung des löslichen Zinksalzes zu einer vorgebildeten Bodenschicht zusetzt, die aus einer Suspension des auszufällenden Produktes besteht, welche Umsetzung bei einer konstanten Temperatur zwischen 30 und 70°C und einem konstanten p_H von etwa 6,5 bis 7 durchgeführt wird, wobei die Zinkionenkonzentration in der Masse durch Rühren so homogen wie möglich gehalten wird.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Französische Patentschrift Nr. 1 099 969.